

稀土元素与腐殖酸在水合氧化铁体系中的吸附机制

耿安朝¹, 章 申²

(1. 厦门大学海洋与环境学院, 福建 厦门 361005 2 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101)

[摘 要] 实验考察稀土元素(La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Yb^{3+})在水合氧化铁表面的吸附动力学过程, 对比研究腐殖酸对吸附机制的影响. 当腐殖酸与稀土元素共存时, 腐殖酸通过化学吸附优先占据氧化铁表面的吸附点位, 颗粒物表面特性因覆盖有机膜而得到修饰. 初期的动力学过程主要表现为腐殖酸的竞争吸附, 随后转变为吸附态腐殖酸对稀土元素的表面结合. 轻稀土因较强的结合能力而比重稀土易于被吸附去除, 这与天然水体中发生的稀土元素分异现象保持一致.

[关键词] 稀土元素; 腐殖酸; 水合氧化铁; 吸附机制

[中图分类号] X131.3 [文献标识码] A [文章编号] 1000-9965(2006)01-0096-07

Adsorption mechanism of rare earth elements and humic acids in the system of iron oxyhydroxide

GENG An-chao¹, ZHANG Shen²

(1. College of Oceanography and Environmental Science, Xiamen University
Xiamen 361005 China 2 Institute of Geographical Sciences and Natural Resources
Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

[Abstract] Kinetics of rare earth elements(La^{3+} , Ce^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+}) adsorption to the iron oxyhydroxide were investigated and the effects of humic acid on adsorption mechanism were revealed. Coexisting humic acid with rare earth elements (REEs), the surface sites of iron oxyhydroxide might be occupied preeminently by the humic acid through the chemical adsorption and the characteristics of the solids are decorated by covering the organic membrane. The adsorption kinetics of REEs initially shows the competitive adsorption with humic acid and then is the surface binding with the adsorbed humic acid. The LREEs tend to be adsorbed on the solids and removed from the liquid due to their stronger binding ability with humic acid than the HREEs, which is consistent with the fractionation of the REEs taking place in the natural waters.

[Key words] rare earth elements; humic acid; iron oxyhydroxide; adsorption mechanism

[收稿日期] 2005-05-16

[基金项目] 国家教育部资助优秀青年教师项目(1999)

[作者简介] 耿安朝(1962-), 男, 教授, 博士, 研究方向: 城市生态学与环境地球化学

稀土元素组 (REEs) 在天然水环境中能够发生重要的分异作用, 表现为轻稀土易于去除和重稀土富集, 因此它们的地球化学行为得到人们普遍重视^[1]. 已经开展的大量研究工作主要集中于稀土元素在海水、河水、沉积物和土壤中的分布, 以及通过络合作用而从水体中去除的地球化学过程与机制上. 铁锰氧化物作为水体颗粒物中的重要活性组分, REEs 各元素之间在它们表面上的吸附性能有着显著差异, 由此认为铁锰氧化物与 REE 的分异和去除过程有关^[2-9]. 然而天然颗粒物表面通常被有机质所覆盖, 它们的表面特性因受到有机质活性官能团的修饰而发生显著变化^[6-7], 目前对有机质如何影响稀土元素在颗粒物表面的吸附动力学过程及其分异机制尚不清楚. 本实验选择在天然水体中具有较强反应活性的腐殖酸与水合氧化铁组成复合体系, 对比研究 4 种稀土元素 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Ho^{3+} 和 Yb^{3+} 的吸附动力学过程, 探讨腐殖酸存在下稀土元素在颗粒物表面的吸附机制, 旨在为揭示稀土元素的水环境地球化学过程提供依据.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

将三价稀土元素的氧化物 (Aldrich Chemical Co.) 用浓 HCl 加热溶解, 同时在电热板上蒸发至干, 然后用蒸馏水稀释定容, 贮备液采用 EDTA 容量法标定.

实验所用的水合氧化铁在现场制备. 定量将无 CO_3^{2-} 的 NaOH 溶液滴加到 FeCl_3 溶液中, 产生的悬浮物老化 1 h 然后通过离心分离出水合氧化铁, 再用蒸馏水冲洗去除剩余的 NaOH, 该氧化铁属于无定形水合氧化铁 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{am})$ ^[8].

两种腐殖酸样品分别从采自挪威卑尔根市郊区森林土壤和某淡水湖泊的沉积物中提取. 腐殖酸的提取过程采用国际腐殖质协会 (IHSS) 所推荐的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 法, 并用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HF 的 1:1 (体积比) 混合物洗涤样品以去除无机杂质, 然后用 FTIR 和 ^1H NMR 鉴定样品^[9]. 将 100 mg 腐殖酸样品溶解于 20 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 中, 用蒸馏水稀释至 1 000 mL 作为储备液.

分析仪器: Perkin Elmer Lambda 6 UV/VIS 分光光度计.

1.2 吸附动力学实验

往现场制备的一组含有 $2.5 \text{ mg Fe}_2\text{O}_3$ (无定形水合氧化铁) 的 20 mL 离心式振荡吸附管中加入 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液 1.0 mL 控制离子强度. 根据需要加入 6.0 mL 腐殖酸储备液 ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 然后加入 5.0 mL 某单个稀土离子的贮备液 ($1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 进行吸附实验. 将系统放置在 120 rpm 的振荡器上, 恒温 24°C 条件下分别不同的时间系列振荡, 立即在 4 000 rpm 下离心, 分析上清液中腐殖酸和 REE 的浓度变化.

1.3 分析方法

(1) 腐殖酸浓度测定: 腐殖酸的水溶液呈黄褐色, 实验证明在 450 nm 波长下, 水溶液中腐殖酸浓度与吸光度之间有很好的相关性, 因此采用分光光度法测定腐殖酸在吸附体系中的浓度变化^[10].

(2) 稀土离子浓度测定: 采用 Arsonazo III (2,2'-[1,8-dihydroxy-3,6-disulpho-2,7-naphthylene]bis(azobenzene)arsonic acid) (Aldrich Chemical Co.) 为显色剂, 分光光度法测定稀土离子浓度, 线性范围 $0 \sim 30 \mu\text{g}$, 分析波长 660 nm, 以试剂空白为参比^[11].

2 结果与讨论

2.1 不同起源腐殖酸的吸附动力学

为比较研究不同起源腐殖酸在水合氧化铁表面的吸附动力学过程, 选择从森林土壤和湖泊沉积物中提取的两种腐殖酸分别进行考察实验. 将悬浮颗粒物质质量浓度控制在 $125\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (以 Fe_2O_3 计), 腐殖酸质量浓度 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附体系离子强度 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KCl}$. 实验研究了弱酸性和弱碱性两种 pH 值条件下腐殖酸在水合氧化铁表面的吸附动力学行为. 其中, 森林土壤腐殖酸 (FHA) 的实验结果列入表 1, 湖泊沉积物腐殖酸 (SHA) 的实验结果列入表 2. 同时, 将两种腐殖酸在水合氧化铁表面吸附量随时间的变化分别示于图 1 和图 2.

实验结果表明, pH 值对腐殖酸的吸附速率和吸附量有着重要影响. 在弱酸性条件下, 腐殖酸呈质子化状态, 与水合氧化铁表面具有较强亲和力, 其吸附速率和吸附量远较弱碱性条件时为高, 两种腐殖酸的表现基本相同, 说明化学吸附在吸附机制上起主导作用.

表 1 FHA 在水合氧化铁表面的吸附动力学过程

t/min	$\text{pH}=6.1$		$\text{pH}=7.6$	
	$w/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	吸附率 $\%$	$w/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	吸附率 $\%$
5	63.37	45.1	13.25	9.4
15	75.85	53.9	20.92	14.9
30	86.44	61.5	25.14	17.9
60	98.21	69.8	28.21	20.1
90	105.27	74.9	32.60	23.2
120	105.85	75.3	37.10	26.4
150	106.95	76.1	40.80	29.0

表 2 SHA 在水合氧化铁表面的吸附动力学过程

t/min	$\text{pH}=6.1$		$\text{pH}=7.6$	
	$w/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	吸附率 $\%$	$w/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	吸附率 $\%$
5	18.75	13.3	7.59	5.4
15	34.66	24.6	11.07	7.9
30	60.88	43.3	15.78	11.2
60	71.34	50.7	15.82	11.3
90	80.23	57.1	16.27	11.6
120	85.23	60.6	18.71	13.3
150	88.56	63.0	21.11	15.0

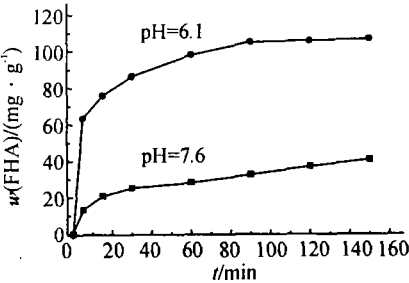


图 1 FHA 在氧化铁表面吸附量随时间的变化

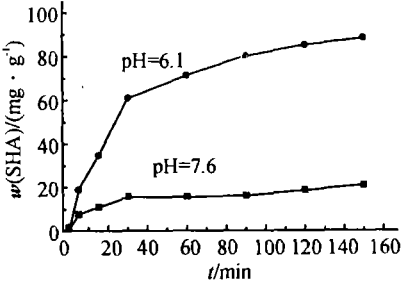


图 2 SHA 在氧化铁表面吸附量随时间的变化

两种腐殖酸在水合氧化铁表面的吸附动力学行为呈现出较大差别, FHA 比 SHA 表现出较高的吸附速率和吸附量. 在最初 5 min 内, 两种 pH 条件下 FHA 总量的 47.9% ($\text{pH}=6.1$) 和 10.5% ($\text{pH}=7.6$) 被吸附, 而 SHA 仅为 13.6% ($\text{pH}=6.1$) 和 5.4% ($\text{pH}=7.6$), 表明 FHA 具有较高的吸附速率; 在吸附趋向平衡时, FHA 比 SHA 也表现出较大的吸附量; 分析腐殖酸的吸附机制, 其吸附动力学过程在初期主要是由化学吸附所控制, 而后进入由物理吸附所控制的缓慢吸附阶段.

2 2 稀土元素的吸附动力学机制

为考察 REEs在水合氧化铁表面的吸附动力学过程和个别元素之间吸附行为的差异,揭示水合氧化铁对稀土元素的分异机制以及腐殖酸共存对吸附行为的影响,实验采用具有较高吸附速率的森林土壤腐殖酸(FHA)与 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{am})$ 组成复合体系,同时控制悬浮物质量浓度 $125\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,腐殖酸质量浓度 $30\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,REEs浓度 $2.5 \times 10^{-5}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,pH值 6.1,用 $0.05\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ KC}$ 控制离子强度,对比研究了体系中有无腐殖酸存在时 4种稀土元素 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Ho^{3+} 和 Yb^{3+} 的吸附动力学过程.实验结果分别列入表 3、4、5和 6,并将 4种稀土元素吸附量随吸附时间的变化过程示于图 3(a)、(b)、(c)和(d).

表 3 La^{3+} 在水合氧化铁表面的吸附动力学过程

t/min	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{FHA}$	
	$w/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	吸附率/%	$w/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	吸附率/%
5	13.98	50.3	9.63	34.6
15	22.42	80.6	12.57	45.2
30	22.80	82.0	15.33	55.1
60	23.75	85.4	17.19	61.8
90	23.80	85.6	21.52	77.4
120	23.84	85.8	23.70	85.3

表 4 Ce^{3+} 在水合氧化铁表面的吸附动力学过程

t/min	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{FHA}$	
	$w/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	吸附率/%	$w/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	吸附率/%
5	21.77	77.8	11.10	39.6
15	21.87	78.1	14.62	52.2
30	22.95	82.0	17.37	62.0
60	23.85	85.2	18.61	66.5
90	25.00	89.3	20.21	72.2
120	25.74	91.9	22.98	82.1

表 5 Ho^{3+} 在水合氧化铁表面的吸附动力学过程

t/min	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{FHA}$	
	$w/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	吸附率/%	$w/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	吸附率/%
5	25.35	76.8	13.21	40.0
15	27.57	83.5	17.00	51.5
30	27.96	84.7	18.46	55.9
60	28.42	86.1	23.17	70.2
90	28.87	87.5	26.72	81.0
120	29.96	90.8	27.01	81.8

当吸附体系中无腐殖酸存在时,4种稀土元素在裸露的水合氧化铁表面显现较快吸附速率.在初期 5 min内,4种稀土元素的吸附量都达到其加入量的 50%以上,其中 Ce^{3+} 和 Ho^{3+} 具有较高的吸附速率,其吸附率分别达到 77.8%和 76.8%, La^{3+} 和 Yb^{3+} 的吸附速率较小,分别

表 6 Yb^{3+} 在水合氧化铁表面的吸附动力学过程

t/min	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{FHA}$	
	$w/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	吸附率 $\%$	$w/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	吸附率 $\%$
5	18.24	52.7	13.66	39.5
15	30.50	88.2	20.51	59.3
30	30.86	89.2	23.34	67.5
60	31.07	89.8	26.46	76.5
90	31.52	91.1	27.13	78.4
120	31.96	92.4	27.46	79.4

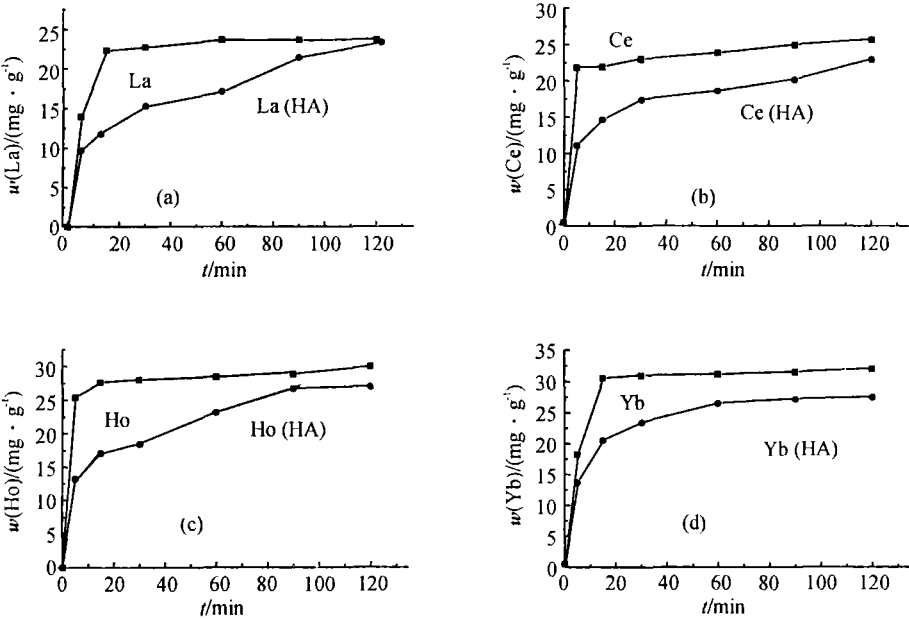


图 3 REEs在水合氧化铁表面吸附量随时间的变化

达到 50.3%和 52.7%;当吸附趋向平衡时, Ce^{3+} 、 Ho^{3+} 和 Yb^{3+} 的吸附率都已超过 90%,而轻稀土 La^{3+} 相对较慢,只有 85.8%.

当体系中有腐殖酸共存时,稀土元素的吸附行为发生显著变化. 首先,4种稀土元素的吸附速率都明显下降,在初期的 5 min内,4种稀土吸附量都降到其加入量的 50%以下,这显然是由于腐殖酸优先占据氧化铁表面所致;另外,值得注意的是随着吸附时间的增加,稀土元素的吸附量并没因为腐殖酸占据氧化铁的吸附点位而大幅度降低,而是逐渐向无腐殖酸存在时逼近, La^{3+} 甚至达到了无腐殖酸存在时的吸附量;而且,从轻稀土到重稀土吸附率呈现规律性下降, La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Ho^{3+} 和 Yb^{3+} 的吸附率依次为 85.3%、82.1%、81.8%和 79.4%.

对比有无腐殖酸存在时稀土元素的吸附动力学过程,可以看出腐殖酸对稀土元素吸附机制的影响主要表现为,初期由于占据颗粒物表面而导致稀土元素吸附速率的降低,但颗粒物表面被其覆盖后表面特性发生重大变化,继而的吸附过程将主要受到这种表面有机膜的控制. 实验结果显示,稀土元素在复合体系的表面吸附速率和吸附量取决于他们与腐殖酸之间结合

能力,轻稀土与腐殖酸的结合能力较重稀土为强^[6-8],因此他们容易被吸附态腐殖酸(表面有机膜)所吸附,而重稀土则倾向于在水相中富集,这与天然水体中所发生的现象保持一致。

2.3 稀土元素在固液两相间的分配系数

分配系数常被用于评价天然水体中金属离子的富集和去除过程,基于 REEs 在固液两相中的质量浓度,分配系数 K_d 可以由下式计算:

$$K_d = \text{REE 固相质量分数 (mg} \cdot \text{g}^{-1}) / \text{REE 液相质量浓度 (mg} \cdot \text{mL}^{-1})$$

为进一步探讨腐殖酸存在对 REEs 吸附去除机制的影响,4 种稀土元素在水合氧化铁溶液体系和水合氧化铁-腐殖酸复合体系中固液分配系数随吸附时间的变化分别示于图 4 和图 5

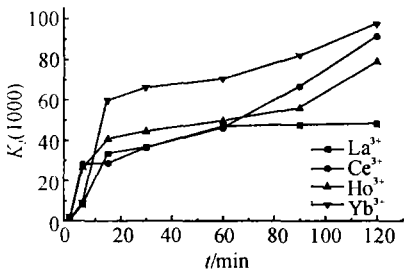


图 4 不存在腐殖酸时固液分配系数随吸附时间的变化

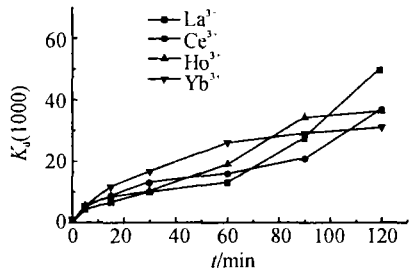


图 5 FHA 共存时固液分配系数随吸附时间的变化

对图 4 的变化趋势进行分析,当体系不存在腐殖酸时,REEs 在固液两相之间的分配基本遵循从轻稀土到重稀土分配系数逐渐增大的规律,其中 Ce^{3+} 出现反常,跳出了应该介于 La^{3+} 和 Ho^{3+} 之间的位置,说明裸露态水合氧化铁与 REEs 的分异无直接关联。

而当体系中存在腐殖酸时,图 5 的变化趋势显示出截然不同的结果。首先,4 种稀土元素固液分配系数的差异明显减小,在吸附过程初期仍然遵从从 La^{3+} 到 Yb^{3+} 分配系数逐渐增大的规律;但随着吸附时间的增加而逐渐发生变化,在趋向吸附平衡时 4 种稀土元素在固液相中的分配系数与图 4 比较发生逆转,最终演变成从 La^{3+} 到 Yb^{3+} 分配系数逐渐减小,更加明确地显现出轻稀土易于被吸附去除而重稀土在水相富集的规律。由此可见,颗粒物表面被腐殖酸覆盖后,稀土元素的吸附去除机制主要表现为吸附态腐殖酸对稀土元素的表面结合,同时也包括两者结合产物的协同吸附。

3 结论

腐殖酸起源和腐殖化程度不同,在水合氧化铁表面的吸附动力学过程明显不同,质子化的腐殖酸表现为较大的吸附速率和吸附量,吸附初期主要受化学吸附机制所控制,后期转入缓慢的物理吸附;表面裸露的水合氧化铁与稀土元素的分异无直接关联,但当其表面被腐殖酸覆盖后,稀土元素在颗粒物表面的吸附动力学主要受有机膜特性所控制,吸附态腐殖酸决定着稀土元素的吸附行为和固液分配系数;腐殖酸共存时的实验结果与天然水环境中稀土元素发生的吸附去除和分异机制相一致,表明腐殖酸是影响稀土元素地球化学过程的重要因素之一。

[参考文献]

[1] WOOD S A. The aqueous geochemistry of the rare - earth elements and yttrium. 1. Review of available low -
©1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.

- temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters [J]. *Chemical Geology* 1990 82 159 – 186
- [2] 胡勤海, 金明亮. 稀土元素在水体中的环境化学行为及其生物效应 [J]. *农业环境保护*, 2000 5 26 – 30
- [3] TESSIER A, FORTIN D, BELZILE N, et al. Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: Narrowing the gap between field and laboratory measurements [J]. *Geochim Cosmochim Acta* 1996 60 387 – 404
- [4] 耿安朝, 章 申, Hϕ ILAND H. 稀土元素在水合氧化铁和腐殖酸复合体系的吸附行为 [J]. *应用基础与工程科学学报*, 1997 5(4): 268 – 275
- [5] 耿安朝. 腐殖酸与三价稀土元素的沉淀作用机制研究 [J]. *浙江大学学报: 理学版*, 2005 32(1): 69 – 74
- [6] 顾志忙, 王晓蓉. 傅里叶变化红外光谱和核磁共振法对土壤腐殖酸的表征 [J]. *分析化学*, 2000 23(3): 314 – 317
- [7] GUSTAFSSON J B, PECHOVA P, BERGGREN D. Modeling metal binding to soil: the role of natural organic matter [J]. *Environmental Science and Technology* 2003 37 2767 – 2774
- [8] BENJAMIN M M, LECKIE J O. Multiple – site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* 1981 79 209 – 221
- [9] JOKIC A, SREJIC R, PFENDT P A, et al. Characterization of lake sediment humic acids from the Celije lake system near Kusevac (Central Serbia) by ^{13}C and ^1H solution NMR and ^{13}C CPMAS NMR [J]. *Water, Air and Soil Pollution* 1995 84 159 – 173
- [10] BLASER B, FLUHLER H, POLOMSKI J. Metal binding properties of leaf extracts. I. Discontinuous spectrophotometric titration with iron and copper [J]. *Soil Sci Soc Am* 1980 44 709 – 716
- [11] ONISHI H, SEKINE K. Spectrophotometric determination of zirconium, uranium, thorium and rare earths with arsenazo 3 after extraction with thenoyltrifluoroacetone and tri-*n*-octylamine [J]. *Talanta* 1970 19 473 – 478

[责任编辑: 黄建军]

(上接第 95页)

- [12] OUYANG Jianming, DENG Fang, DUAN Li. Effect of concentrations of lecithin, calcium and oxalate on crystal growth of calcium oxalate in vesicles [J]. *Coll Surf A* 2005 257 – 258 215 – 220
- [13] DONNET M, JONGEN N, LEMAITRE J, et al. New morphology of calcium oxalate trihydrate precipitated in a segmented flow tubular reactor [J]. *J Mater Sci Lett* 2000 19 749 – 750
- [14] KHAN S R, WHALEN P O, GLENTON P A. Heterogeneous nucleation of calcium oxalate crystals in the presence of membrane vesicles [J]. *J Cryst Growth* 1993 134 211 – 218
- [15] NAYIR A. Determination of urinary calculi by binocular stereoscopic microscopy [J]. *Pediatr Nephrol* 2002 17 425 – 432

[责任编辑: 黄建军]